

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-191351

(43)Date of publication of application : 21.08.1991

(51)Int.Cl.

G03F 7/022
G03F 7/023
H01L 21/027

(21)Application number : 01-331995

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1989

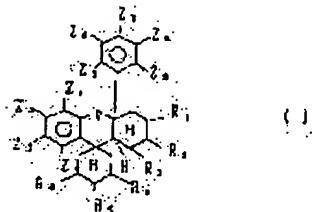
(72)Inventor : KAMIYA YASUNORI
NAKANISHI HIROTOSHI

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a radiation sensitive positive type resist superior in sensitivity, heat resistance, and etching resistance by incorporating an alkali-soluble resin, quinone diazido compound and a specified compound.

CONSTITUTION: The resist composition comprises the alkalisoluble compound, the radiation-sensitive quinone diazido compound and the compound represented by formula I in which each of Z1 - Z9 is alkyl, preferably, having 1 - 4C, H, halogen, or the like, and each of R1-R6 is H, alkyl, preferably, having 1-10C, alkenyl, preferably, having 1-4C, or the like, thus permitting the obtained positive type resist to be enhanced in sensitivity without impairing heat resistance and etching resistance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報(A)

平3-191351

⑫ Int. Cl. 5

G 03 F 7/022
7/023
H 01 L 21/027

識別記号

5 1 1

庁内整理番号

7124-2H
7124-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)8月21日

2104-5F H 01 L 21/30 3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ポジ型レジスト用組成物

⑮ 特願 平1-331995

⑯ 出願 平1(1989)12月20日

⑰ 発明者 上谷 保則 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑱ 発明者 中西 弘俊 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑲ 出願人 住友化学工業株式会社

⑳ 代理人 弁理士 諸石 光熙

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

外1名

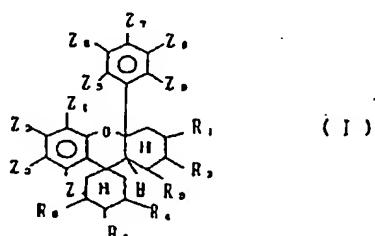
明細書

1. 発明の名称

ポジ型レジスト用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物および下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。



(2)

特開平3-191351(2)

要求されるに至っている。従って、従来集積回路の形成に用いられてきたマスク密着方式（2 μmが限界といわれている）に代わり縮小投影露光方式が注目されている。この方式はマスク一マスク（レチカル）のパターンをレンズ系により縮小投影して露光する方式であり、解像力はサブミクロンまで可能である。しかしながら縮小投影露光方式の場合の問題点の一つとしてスループットが低いという点がある。即ち、従来のマスク密着方式のような一括露光方式と異なり、縮小投影露光方式では分割くり返し露光であるため、ウェハー1枚当たりの露光トータル時間が長くなるという問題である。

これを解決する方法としては、装置の改良もさることながら、用いるレジストの高感度化が最も重要である。

例えばキノンジアジド化合物とノボラック樹脂に代表されるアルカリ可溶性樹脂の分子量を下げるという方法がある。アルカリ可溶性樹脂の分子量が低いと、アルカリ現像液に対する溶

解速度が増し、見かけ上レジストの膜厚は上がる。然しこの方法では、非露光部の膜べりが大きくなったり（いわゆる残膜率の低下）、パターン形状が悪化したり、露光部と非露光部の現像液に対する溶解速度の差が小さくなることからくるいわゆるアシの低下、即ち解像度の低下という極めて深刻な問題点が生じる。さらに、一般的にアルカリ可溶性樹脂の分子量が低いと耐熱性が悪くなる。

レジストの感度を向上させる他の方法として、現像時間を長くしたり、あるいは現像液のアルカリ濃度を高くするという方法がある。しかしながらこれらの方法においても、レジストの現像液に対する溶解度があがるため見かけの感度は確かに向上するが、残膜率が低下し、ひいては解像度の低下につながり好ましくない。

このように、一般に感度と耐熱性及び残膜率は相反する傾向があり、一方を改良しようとすると他方が悪化するといった不都合が生じるのである。

<発明が解決しようとする課題>

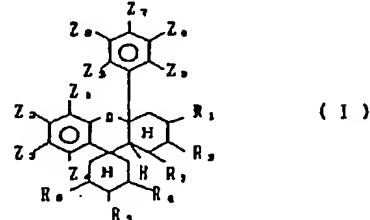
本発明の目的は耐熱性及び残膜率を損なうことなく、感度の優れたポジ型レジスト組成物を提供することである。

<課題を解決するための具体的手段>

本発明らは、銛焼時結果下記の一般式で表される化合物をポジ型レジスト組成物に共存させたところ、耐熱性及び残膜率を損なうことなく、著しく感度を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂、感光剤成分としてのキノンジアジド化合物及び下記一般式の化合物（I）を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

（以下余白）



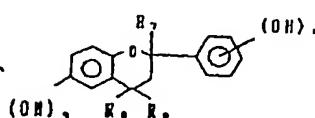
式中、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₇、Z₈及びZ₉はそれぞれアルキル基、水素原子、ハロゲン原子又は-OH基を表し、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₇、Z₈及びZ₉のうち少なくとも1つは-OH基を表す。またR₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

上記のZ₁～Z₉のアルキル基としては炭素数1～4のアルキル基が、R₁～R₅のアルキル基としては炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基としては炭素数1～4のアルケニル基が好ましい。

以下に本発明のポジ型レジスト組成物について

て更に詳しく述べると、感光・射線性成分については、キノンジアジド化合物が用いられる。このキノンジアジド化合物は公知の方法、例えばナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドとヒドロキシル基を有する化合物を弱アルカリの存在下で結合することにより得られる。ここでヒドロキシル基を有する化合物の例としては、ハイドロキノン、レゾルシン、フロログリシン、2-4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3-4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3-3',4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのテトラヒドロキシベンゾフェノン類、2,3,3',4,4'-ベンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,3',4,5'-ベンタヒドロキシベンゾフェノンなどのベンタヒドロキシベンゾフェノン類、没食

子等アルキルエステル、



(ただし、式中qは0以上4以下の数を表し、rは1以上5以下の数を表す。R₁、R₂、R₃は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロヘキシル基またはアリール基を表す。)等のオキシフラバン類等が例示される。

本発明に用いるアルカリ可溶性樹脂の例として、フェノール類とホルマリン等のアルデヒド類とを反応させて得られるノボラック樹脂が挙げられる。

ノボラック樹脂の原料として使用するフェノール類の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、トリメチルフェノール、プロピルフェノール、メチルブチルフェノール、ブチルフェノール、ジヒドロキシベンゼン、ナフトール類等を挙げることができる。これらフェノール類は単独で、又は混合して使用することができる。

フェノール類として、クレゾール類を用いることは特に好ましい。この場合メタクレゾールのみでも良いし、メタ・パラ混合クレゾールを使用しても良い。すなわちクレゾールはメタクレゾール/パラクレゾール=100/0~30/70が望ましい。

本発明においてフェノール類と付加総合反応させるホルムアルデヒドとしてはホルムアルデヒド水浴液（ホルマリン）やパラホルムアルデヒドが用いられる。特に37%のホルマリンは工業的に量産されており好都合である。

フェノール類とホルムアルデヒドとの付加総合反応は常法に従って行われる。反応は通常60~120℃、2~30時間で行われる。触媒としては有機酸或いは無機酸や二価金属塩等が用いられる。具体例として草酸、塩酸、硫酸、過塩素酸、2-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、リン酸、醋酸、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム等があげられる。

また反応はバルクで行っても適当な溶剤を用

いてもよい。

次にノボラック樹脂の分子量についてであるが、使用するフェノール類の混合割合、触媒の種類、反応条件の違いにより最適範囲が異なるが、おおむねゲルバーミューションクロマトグラフ法（以下GPCという）により求めた重均分子量（M_w）が2000~50000、より好ましくは3000~30000が適当である。

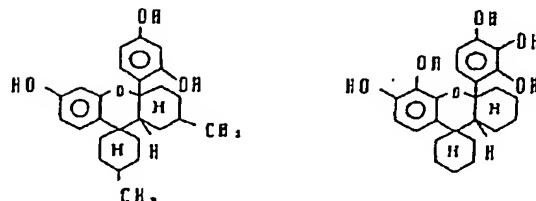
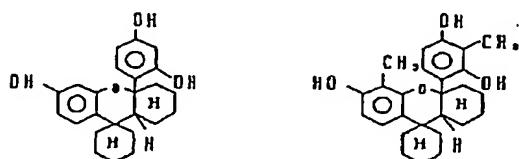
なかでも、GPC (UV-254 nm) により測定したポリスチレン換算分子量900以下の成分のパターン面積が、GPCパターンの全面積に対して25%以下にしたノボラック樹脂は更に好ましい。

25%以上あると、耐熱性が退化する、現像跳進（スカム）が生じる等の不都合が生じる。ここでポリスチレン換算分子量900以下の成分が25%以下の樹脂を得るには、通常の総合反応を行った後、分別等を行うことにより容易に得られる。

(4)

分別方法としては、合成されたノボラック樹脂を良溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エチレンギリコールおよびそのエーテル類、エーテルエステル類（エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等）、テトラヒドロフラン等に溶解し、次に沈殿させる方法、またはヘプタン、ヘキサン、ベンタン、シクロヘキサン等に入れ分離する方法がある。この様にして得られた樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は2000～20000が好ましい。

化合物（I）としては、



等が例示される。これらは単独又は混合して用いられる。

化合物（I）の添加量については、ポジ型レジスト組成物中の全固形分中に占める割合が5～20質量%の範囲にあるのが好ましい。

ポジ型レジスト液の調整は、前記キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性樹脂及び化合物（I）を溶剤に混合溶解することによって行う。アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物の割合は1：1～6：1の範囲が好ましい。又、用いる溶剤は適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発して均一で平滑な塗膜を与えるものがよい。

このような溶剤としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレ

ングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、キシレン等があげられる。以上 の方法で得られたレジスト組成物は、さらに必要に応じて付加物として少量の樹脂や染料等が添加されていてもよい。

<発明の効果>

本発明のポジ型レジスト組成物は、感度、耐熱性及び残膠率に優れたレジスト組成物である。

<実施例>

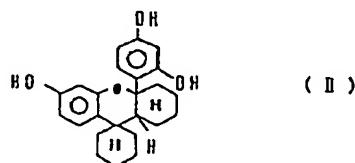
次に実施例をあげて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

合成例1

内容積500mlの四ツ口フラスコに、レゾルシン8.8g、水241.4g、36%液酸22.6gを仕込み、50～55℃に昇温し均一溶液とした。次にシクロヘキサン19.6gを60分で滴下ロートより滴下した。その後50～55

℃で5時間攪拌した。室温まで冷却後、析出したケーキを遠別し、2Lの水で洗浄した。ウェットケーキを酢酸エチル500gに溶解後、水500gで水層が中性になるまで水洗した。

分離後、減圧蒸留で酢酸エチルを留去し、残さ75.2gを得た。得られた残さに、トルエン75gを加え80℃に加熱し均一溶液とし、25℃まで冷却後氷冷し、5℃以下で1時間保持し、濾過した。ウェットケーキをトルエン30gで洗浄した。洗浄ケーキをトルエン48gに加え80℃まで昇温後1時間攪拌し、次に放冷で25℃まで冷却し濾過した。ケーキをトルエン30gで洗浄後、乾燥し、下式（II）の白色結晶27.6gを得た。



(5)

F D M S 3 8 0

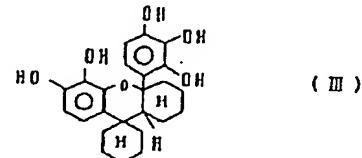
融点 259~261℃

合成例 2

内容積 500 ml の四ツロフラスコに、ビロガロール 113.4 g、水 195 g、36% 塩酸 32.4 g を仕込み、50~55℃ に昇温し均一溶液とした。次にシクロヘキサン 39.2 g を 60 分で滴下ロートより滴下した。その後 50~55℃ で 8 時間攪拌した。室温まで冷却後、析出したケーキを離別し、2 l の水で洗浄した。ウェットケーキを酢酸エチル 500 g に溶解後、水 500 g で水層が中性になるまで水洗した。

分液後、減圧蒸留で酢酸エチルを留去し、残さ 99.9 g を得た。得られた残さに、トルエン 100 g を加え 80℃ に加热し均一溶液とし、25℃ まで冷却後氷冷し、5℃ 以下で 1 時間保持し、離過した。ウェットケーキをトルエン 50 g で洗浄した。洗浄ケーキを酢酸エチル 40 g に溶解し、トルエン 1.15 g に加え 80℃ ま

で昇温後 1 時間攪拌し、次に放冷で 25℃ まで冷却し離過した。ケーキをトルエン 50 g で洗浄後、乾燥し、下式 (III) の白色結晶 14.6 g を得た。



F D M S 4 1 2

融点 244~246℃

実施例および比較例

化合物 (II) 及び (III) を用い、ノボラック樹脂とともに表 1 に示す組成で、エチルセロソルブアセテート 48 部に浴かし、レジスト液を調合した。これら各組成物を 0.2 μm のテフロン製フィルターで通過することにより、レジスト液を調整した。これを常法によって洗浄したシリコンウェハーに回転塗布機を用いて 1.3 μm 厚に塗布した。ついでこのシリコンウェハーを

100℃ のホットプレートで 60 秒間ベークした。ついでこのウェハーに 436 nm (g 線) の露光波長を有する縮小投影露光機 (ECA 社 DSM 4800A; λ=0.28) を用いて露光量を段階的に変化させて露光した。これを住友化学製現像液 SODP で 1 分間現像することにより、ポジ型パターンを得た。露光量に対するレジストの残膜厚をプロットすることにより、レジストの感度を求めた。また、未露光部の残膜厚から露光率を求めた。レジストの耐熱性は、レジストパターン形成後のウェハーをダイレクトホットプレートで 3 分間所定温度で加热後、3 μm のラインアンドスペースパターンの熱変形の有無を SEM で観察して求めた。

結果を表 1 に示す。

(以下余白)

表 1

	レジスト組成			レジスト性能		
	ノボラック樹脂 ¹⁾ (重量部)	キノンジアジド化合物 ²⁾ (重量部)	化合物 (I) (重量部)	感度 ³⁾ (m sec)	残膜率 (%)	耐熱性 ⁴⁾ (℃)
実施例 1	A 1 7 部	C 5 部	II 2 部	1 6 0	9 5	1 3 0
実施例 2	"	"	III 2 部	1 4 0	9 4	1 3 0
比較例 1	"	"	なし	1 9 0	9.4	1 3 0
実施例 3	B 1 7 部	"	II 3 部	1 4 0	9 5	1 3 0
実施例 4	"	"	III 3 部	1 1 0	9 5	1 3 0
比較例 2	"	"	なし	2 0 0	9 5	1 3 0
実施例 5	"	D 5 部	II 4 部	1 3 0	9 8	1 4 0
実施例 6	"	"	III 4 部	1 0 5	9 7	1 4 0
比較例 3	"	"	なし	2 2 0	9 7	1 4 0
実施例 7	"	"	II 6 部	8 0	9 6	1 2 0
実施例 8	"	"	III 6 部	6 5	9 6	1 2 0

1) ノボラック A :

メタクレゾール／パラクレゾール = 7 / 3、
ホルマリン／クレゾール = 0.8 / 1 の仕込み
モル比で シュウ酸触媒を用い反応させること
により得られた重量平均分子量9800 (ポリス
チレン換算) のノボラック樹脂。

ノボラック B :

ホルマリン／クレゾール = 0.8 / 1 で、 シュ
ウ酸触媒を用い反応して得られたメタクレゾ
ールノボラック樹脂であり、その GPC パタ
ーンの面積比が、分子量900 未満の面積%が
18.3%である重量平均分子量10020 のノボラ
ック樹脂 (分子量はいずれもポリスチレン換
算)。

2) キノンジアジド化合物 C :

ナフトキノン- (1, 2) -ジアジド-(2)-
5-スルホン酸クロリドと 2, 3, 4-トリ
ヒドロキシベンゾフェノンの縮合反応物。

キノンジアジド化合物 D :

ナフトキノン- (1, 2) -ジアジド-(2)-

5-スルホン酸クロリドと 2, 3, 4, 4'-
テトラヒドロキシベンゾフェノンの縮合反
応物。

3) レジストの膜厚が 0 となる最小露光量 (m
sec)。

4) 3 μm のライナンドスペースパターンが熱
変形を始める温度 (℃)。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、合成例1で得られた化合物の¹H-NMRスペクトル (溶媒: アセトン-d₆, TMS) である。

第2図は、合成例2で得られた化合物の¹H-NMRスペクトル (溶媒: アセトン-d₆, TMS) である。

(以下余白)

特開平3-191351(7)

